



優先権
主張の
出願

昭和1970年5月20日 米 国出願 / 特
出願 年 月 日 出願 年 月 日
出願 年 月 日 出願 年 月 日

②1 特願昭 46-12144 ①1 特開昭 46-5782

④3 公開昭 46.(1971)12 3 (全 14 頁)

審査請求 無

特 許 願 ()

特許法第38条ただし書
の規定による特許出願

特許庁長官 殿

昭和 46.3.12 日

1. 発明の名称 ソクゲイセイホウシキ
像形成方式
この請求の範囲に記載された発明の趣旨

2. 発明者

住 所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ウェブスター
キャッタルパーガー パーク 100

氏 名 フラン ケイ チャツナルシ

(ほか 4 名)

3. 特許出願人

住 所 (居所) アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ
スター (居所) ゼロックス スクエア (管轄なし)

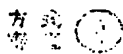
氏 名 (名称) ゼロックス コーポレーション

代表者 ユージン オー パラッソ

国 籍 アメリカ合衆国

4. 代理人 住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 電話 (03) 551-8741
氏 名 (1466) 弁理士 中松 潤之

(ほか 3 名)



明 細 書

1. 発明の名称 像形成方式

2. 特許請求の範囲

- (1) 約 30 μ 以下の平均粒度を有する微粉末トナ
ー剤と該トナー剤重量を基準として少量のサブ
ミクロン級添加剤粒子とからなり、このサブミ
クロン級添加剤粒子は珪素-炭素結合によつて直接
に珪素に結合されている、1~3 個の有機基を有
する珪素原子に珪素-酸素-珪素結合を介して
化学的に結合されている表面珪素原子を有する
二酸化珪素粒子から成ることを特徴とする静電
像現像剤。
- (2) トナー剤重量を基準として約 0.01~約 1
% 重量多の添加剤粒子を該現像剤が含有するこ
とを特徴とする、第 1 項記載の静電像現像剤。
- (3) トナー剤重量を基準として約 0.05~約 10
% 重量多の添加剤粒子を該現像剤が含有するこ
とを特徴とする、第 1 項記載の静電像現像剤。
- (4) トナー剤重量を基準として約 0.25~約 1
重量多の添加剤粒子を該現像材が含有すること

庁内整理番号

⑤2 日本分類

6543 46
6670 46

103 K112
116 D6
15 J0

を特徴とする、第 1 項記載の静電像現像剤。

- (5) 添加剤が約 1~約 100 μm の平均粒度を有
することを特徴とする、第 1 項記載の静電像現
像剤。
- (6) 添加剤が約 2~約 50 μm の平均粒度を有す
ることを特徴とする、第 1 項記載の静電像現
像剤。
- (7) 二酸化珪素の表面 / Å^2 当たり少くとも 50
% 原子の珪素が珪素-炭素-珪素結合によつ
て珪素原子に化学的に結合されており、その珪素
原子には珪素-炭素結合によつて直接結合した
1~3 個の有機基を有する第 1 項記載の静電像
現像剤。
- (8) 二酸化珪素の表面 / Å^2 当たり少くとも 50
% 原子の珪素が、珪素-炭素-珪素結合によつ
て化学的に珪素原子に結合しており、この珪素
原子には珪素-炭素結合によつて直接結合した
1~3 個の有機基を有する第 1 項記載の静電像
現像剤。
- (9) 珪素-炭素結合によつて直接に結合されてい

る、 $1 \sim 3$ 個の有機基を有する珪素原子に二酸化珪素表面、 1 \AA は当り少なくとも約 $2 \cdot 1$ 原子の珪素原子が珪素-酸素-珪素原子結合を介して化学的に結合されていることを特徴とする、第1項記載の静電像現像剤。

09 有機基が炭化水素系、置換炭化水素系およびそれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする、第1項記載の静電像現像剤。

10 第1項記載の静電像現像剤。

11 約 30μ 以下の平均粒度を有する微粉末トナー剤、重曹部、該微粉末トナー剤よりも遙かに大きいキャリアー粒子約 $10 \sim 1000$ 重量部と該トナー材重量を基準として少量の、珪素-酸素結合によつて直接に結合されている $1 \sim 3$ 個の有機基を有する珪素原子に珪素-酸素-珪素結合を介して化学的に結合されている表面珪素原子を有する二酸化珪素粒子から成るサブミクロン添加剤粒子とを包含する粒子よりなることを特徴とする静電像現像剤。

12 像形成用板面上に静電潜像を形成すること、

基を有する珪素原子に珪素-酸素-珪素結合を介して化学的に結合されている表面珪素原子を有する二酸化珪素粒子から成るサブミクロン添加剤粒子とを包含する粒子よりなる静電像現像用混合物と接触させ、かくして該微粉末粒子の少なくとも一部が該静電潜像のとおりにならぬ板面に吸引、保持させてトナー像を形成させることを特徴とする像形成方法。

像形成用板面を次記の粒子から成る静電像現像用混合物と接触させて該成板面上にトナー像を形成し、かくして該微粉末トナー^剤の少くとも一部を像形成用表面に静電潜像のとおりに収着せしめる像形成法において、該現像用混合物は約 30μ 以下の平均粒度を有する微粉末トナー剤と該トナー剤重量を基準として少量の、珪素-酸素結合によつて直接に結合されている $1 \sim 3$ 個の有機基を有する珪素原子に珪素-酸素-珪素結合を介して化学的に結合されている表面珪素原子を有する二酸化珪素粒子から成るサブミクロン添加剤粒子とを包含する粒子よりなることを特徴とする像形成方法。

13 像形成用板面上に静電潜像を形成すること、該像形成用板面を、約1重量部の 30μ 以下の平均粒度を有する微粉末トナー剤、約 $10 \sim 1000$ 重量部の、該微粉末トナー剤よりも遙かに大きいキャリアー剤、及び該トナー剤重量を基準として少量の、珪素-酸素結合によつて直接に結合されている $1 \sim 3$ 個の珪素性有機

2 発明の詳細な説明

本発明は像形成方式に係り、詳しくは、改良された静電像現像剤、それらの製造方法及び使用方法とに係る。

静電的手段による光電導体表面上の像の形成及び現像は周知されている。着法的なゼログラフイー法は、米国特許第2,297,691号明細書においてカールソン(C. F. Carlson)によつて暗示されたとおり、光電導性絶縁層に均等な静電荷を印加し、その層を明暗像に露光して露光部の層領域の電荷を消散させ、得られる静電潜像を当業界において「トナー」と呼ばれる微粉末電体の像上付着によつて現像することを必要とする。トナーは通常電荷を保有している層領域に吸引され、それによつて静電潜像に対応する像を形成する。この粉末像は次に紙のような支持体表面に転写し得る。この転写像は次に例えば熱によつて支持体表面上に永久的に固定し得る。光電導層を均等に帯電させ次にその層を明暗像に露光して潜像を形成する代りに、光電導層を像の形に直接帯電

させて潜像を形成してもよい。粉末像転写装置の省路が望まれる場合は、その粉末像を光電層に固着させてもよい。他の適当な定着手段例えば溶剤処理またはオーバーコートング処理を前記絶定着処置の代りに用い得る。

現像されるべき静電潜像に導電体粒子を施すのに種々の方法が知られている。一つの現像方法は、米国特許第2, 618, 225号明細書においてワイズ(W. M. Wise)によつて開示されているもので、これは「カスケード」現像法として知られている。この方法においては、静電的に表面にコートングされた微粉末トナー粒子を含む比較的大きいキャリアー粒子から成る現像剤を静電潜像帯有表面に送り、その表面にロール圧着するかまたはカスケードする。キャリアー粒子の組成は摩擦電氣的にトナー粒子を所望の極性に帯電させるように選ばれる。その混合物を像帯有表面に対してカスケードまたはロール圧着する際に、トナー粒子は帯電の荷電部分に静電的に付着して保持され、像の無荷電部分をわちバックグラウンド部



ら成る現像剤を静電潜像帯有表面近くに送る。トナー粒子は静電吸引力によつてガスから潜像に吸引される。この方法は連続トーン現像において特に有用である。

グントラフ(H. W. Gundlach)によつて米国特許第2, 744, 433号明細書に開示された「タッチダウン(touchdown)」現像法のような他の現像方法も適合する場合には使用し得る。

前記現像技法の内のいくつかは今日商業的に採用されているが、最も広く用いられている商標の静電像現像技法は「カスケード」現像法として知られている技法である。この現像方法を組入れた一般事務用複写機は米国特許第2, 301, 126号明細書に記載されている。自動静電像成像装置においては、帯電、露光、現像、転写、消去を含む逐次操作を経由して連続的に回転される円筒ドラム形の電子写真板を使用するのが通例である。その写真板は米国特許第2, 777, 957号明細書においてウォーカンプ(W. L. Walker)によつて開示されたタイプのコロナ発



特開 昭46-5782 (4)

には付着しない。バックグラウンドに偶然に付着したトナー粒子の大部分は運動キャリアーによつて、明らかにトナー放電バックグラウンド間よりも大きいトナー・キャリアー間の静電吸引力によつて除去される。キャリアーと過剰トナーは次に再循環される。この技法は静画コピー像の現像には極めて良好である。

静電像現像の他の方法は例えば米国特許第2, 878, 063号明細書に開示された「磁気ブラシ」法である。この方法においては、トナーと帯電キャリアーは磁石によつて運ばれる。磁石の磁界がブラシ形に帯電キャリアーを整列させる。この「磁気ブラシ」が静電像帯有表面に接触し、トナー粒子は静電吸引力によつてブラシから潜像に吸引される。

静電潜像現像のための更に別の技法は、例えば、カールソン(R. F. Carlson)によつて米国特許第2, 321, 776号明細書に開示された「パウダー・クラウド」法である。この方法においては、ガス状流体中の荷電トナー粒子が



生成層によつて正のコロナで通常帯電され、その装置は高電圧の適する電源に接続される。現像装置の間に静電潜像上に粉末像を形成した後、前記コロナ装置のようなコロナ発生装置によつてその粉末像を支持体表面に静電的に転写する。回転ドラムを使用する自動式装置においては、粉末像を転写すべき支持体表面をその装置内でドラム縁辺と同一速度で動かしドラム表面とコロナ発生装置との間にはさまれた転写位置においてドラムに接触する。転写はコロナ発生装置によつて達成され、その装置が静電荷を付与して粉末をドラムから支持体表面に吸引する。像転写を達成するのに必要な電荷の極性は原コピー複製図の感光的形と現像を達成するのに使用される現像剤の静電特性とによつて左右される。例えば、ポジ原図のポジ複製図をつくらうとする場合は、正のコロナを用いて支持体表面への負に荷電しているトナー像の転写をするのが通例である。ネガ原図からのポジ複製図が望まれる場合は、正に帯電させた現像剤を使用するのが通例であり、その現像剤は



写真板上の帯電領域によつて放電領域に露かされてボツ像を形成し、その像を負極性コロナによつて転写し得る。この像形成工程は、現像剤及びドラム表面の耐用寿命の数千回も、その機械によつてつくられる各コピーごとに反復される。

自動電像成像機をカスケード式現像方式に関連させて上に説明したけれども、上記露されたよりな他の周知の現像技法も帯電、露光と現像を包含する逐次操作のサイクルを用いることは自明である。一般に、数千サイクルの管理不良の作動が今日の自動機に期待される。従つて、自動電像成像機において用いられる現像剤は耐久性を持ち長期にあつて安定で予期し得る性能を示さなければならぬ。

多くの現像剤は、初めは望ましい性能例えば長寿命の摩擦電気特性を持つてゐるけれども、長期間にはそれらが性能特性の变化を生じ、いゝので不適格となる。性能特性の变化は多くの因子の結果である。例えば、或るトナー剤とキャリア剤の電気的特性は相対湿度の変動によつて変化し、

現像剤の劣化はバックグラウンド領域におけるトナーの付着増加、不良解像度とつぶし領域における低い像濃度の形で成像コピー上で目で見え出される。従つて、静電成像機におけるトナー像の形成についてのより優れた方式が現在必要とされている。

従つて、本発明の一目的は前記の欠陥を克服する像形成方式の提供にある。

本発明の他の目的は現像剤の性能を安定させる像形成方式の提供にある。

本発明の他の目的はバックグラウンド領域におけるトナー付着が抑制された像を形成する成像方式の提供にある。

本発明の他の目的は鋭密なつぶし領域を有する像を形成する像形成方式の提供にある。

本発明の他の目的は高い解像度を示す像を形成する成像方式の提供にある。

本発明の他の目的はキャリア粒子表面上のトナー・フィルム生成を抑制する像形成方式の提供にある。

安定で予期し得る摩擦電気値を必要とする精密高速自動機においては特に、静電成像方式に使用するには望ましくない。自動機における現像剤性能の予期可能性に影響する他の因子は再使用し得る受光体成像表面とキャリア粒子表面上にトナー剤の析出フィルムが形成されることである。自動機においてトナー粒子とキャリア粒子が使用され数千サイクルも再循環される場合は、トナー粒子、キャリア粒子と機器中の他の表面との間で起こる数百万回の衝突が受光体とキャリア粒子との表面にトナー粒子を密着させるかまたは他の模式で圧着させる。キャリア粒子表面上の恒久的な蓄積トナー剤の析出がキャリア粒子の摩擦電気特性値の変動を起しキャリア粒子のトナー携行能力を時に破壊し、コピー像質の劣化の直接の原因となることは明白である。同様に、再使用し得る受光体の表面上の望ましくないトナー・フィルムの漸次的な蓄積は受光体の電気的特性を変動させ、それによつて自動電像成像機の総合的性能を変動させる。自動電像成像機における

本発明の他の目的は受光体表面上のトナー・フィルムの生成を抑制する像形成方式の提供にある。

本発明の他の目的は既知現像剤の物理的、化学的特性よりも優れたそれらの特性を有する現像剤の提供にある。

前記および他の目的は、一般的にいえば、約 10^{-5} 以下の粒度を有する着色トナー粒子と、二酸化珪素粒子の外側表面上の珪素原子の少なくとも一部が珪素-炭素結合を介して $1 \sim 10$ 個の有機基に直接に結合されている超微細的二酸化珪素添加剤粒子の少量とから成る現像剤の提供によつて達成される。

添加剤粒子と現像剤粒子との物理的混合を生成するために添加剤粒子を仕上がり現像材中に任意の方式で配合することができる。従つて、例えば、添加剤粒子を最初にキャリア粒子またはトナー粒子と混合してから現像剤ミックス中に配合してもよい。一般的にいえば、添加剤を物理的にトナーまたはキャリアの粒子と混合する場合には、トナー粒子重量を基準として約 $0.01 \sim 1$ の

多の添加剤を用いると好い結果が得られる。仕上がり現像剤混合物中のトナーの重量を基準として約0.05〜約1.5%の量で添加剤が存在する場合に、性能のより大きい安定度が達成される。長い操作時間の間最適な性能安定度を得るためには、トナー重量を基準として約0.55〜約1%の添加剤を使用すべきである。

二酸化珪素添加剤粒子の外表面の珪素原子の少なくとも一部が1〜5個の炭化水素基または置換炭化水素基に直接に結合されている任意のサブミクロン級粉状二酸化珪素添加剤でも本発明の現像剤中に使用し得る。その二酸化珪素粒子は任意の技法によつて、例えば逆浸ナトリウム水溶液沈澱と四塩化珪素高温酸化法によつて、生成することができる。二酸化珪素粒子生成のための一つの周知の高温技法は約1000℃の炭化水素爐中における気相純四塩化珪素の火焔加水分解を包含する。約1〜約1000μmの被処理二酸化珪素粒子を用いて好成績の結果が得られる。高湿度条件下における最適安定度と長い可用時間とが約3〜

約500μmの粒度を持つ粒子を用いて達成される。本発明による添加剤は適するどんな形であつてもよい。標準的な形は球形、粒形、不規則形粒子を包含する。球形を持つ珪素添加剤粒子を用いると、より均整な現像剤流動特性が達成されるので最適結果が得られる。事実上純粋な二酸化珪素粒子に言及したけれども、他の物質が少量存在することは明らかである。例えば、所望ならば、四塩化珪素と塩化アルミニウムとの相互火焔加水分解によつて二酸化珪素と酸化アルミニウムとの混合物を生成し得る。X線分析によつて火焔加水分解によつて生成された二酸化珪素粒子が非結晶質であることが実証される。

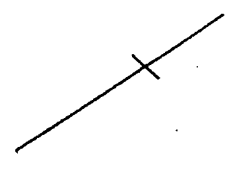
有機珪素化合物との反応の前に、本発明による現像剤中に使用される超微細的的二酸化珪素粒子は粒子表面上における反応に利用し得る多くのシラノール基を持つ。例えば、火焔加水分解によつて生成される約10〜約400μmの径を持つ超微細的的二酸化珪素粒子は約55〜約55.5%の当り約1個のシラノール基を持つ。これは二酸化珪素

粒子1個当り約3000個のシラノール基に当たる。新たに生成された超微細的的二酸化珪素粒子が雰囲気と接触すると、化学吸着された水分子はシラノール基に結合されるようになる。水分子が存在すると、シラノール基と有機珪素化合物との間の反応よりもむしろ水分子と有機珪素化合物との反応を起こさせる。従つて、新たに生成されたコロイド・シリカ粒子を有機珪素化合物と早期に反応させればさせるほど、より多くのシラノール基が有機珪素化合物との反応に利用される。二酸化珪素粒子表面上の珪素原子の少なくとも一部への炭化水素基または置換炭化水素基の化学的結合を適するどの技法によつて達成してもよい。一技法においては、前記火焔加水分解法によつて新たに生成した二酸化珪素粒子をその過程において同じく生成された塩酸の大部分からサイクロン分離器で分離する。二酸化珪素粒子、珪素原子に結合された炭化水素基または置換炭化水素基ならびに可加水分解性基を有する少なくとも1種の有機珪素化合物、例えばジメチルジクロルシラン、ホ

トリメチルシリルとを約400℃に加熱された流動層反応器中に不活性ガス例えば窒素によつて並流的に気送する。有機珪素化合物は二酸化珪素粒子表面上のシラノール基と反応し、有機珪素化合物中の珪素原子と二酸化珪素粒子中の珪素原子との化学的結合が酸素原子を介して起こる。有機珪素化合物がその有機珪素化合物中の各珪素原子に結合された1種以上の可加水分解性基を有する場合には、(1)有機珪素化合物中の珪素原子が珪素-酸素-珪素結合を介して二酸化珪素粒子中の3個の珪素原子に結合され得る、(2)有機珪素化合物中の珪素原子が珪素-酸素-珪素結合を介して二酸化珪素粒子中の1珪素原子と他の有機珪素化合物中の1珪素原子とに結合され得る、または(3)有機珪素化合物中の珪素原子が珪素-酸素-珪素結合を介して二酸化珪素粒子中の1珪素原子に結合され、残つた可加水分解性基が加水分解されて有機珪素化合物の珪素原子に結合された水酸基となり得る、の可能性がある。3個の可加水分解性基を有する有機珪素化合物例えばジメチルジクロルシランが用

いられる場合は、2個の隣接有機珪素化合物分子中の珪素原子が珪素-酸素-珪素結合を介して相互に並びに二酸化珪素粒子中の珪素原子に結合されると信じられる。この所信は反応の前後の水酸基密度の測定によりまた処理後の二酸化珪素粒子によつて示される親水性によつて支持される。とにかく、少なくとも1種の親水性炭化水素基または置換炭化水素基が二酸化珪素粒子中の珪素原子に珪素-酸素-珪素結合によつて化学的に結合される。コロイド・シリカ粒子上で利用し得るシラノール基の少なくとも一部がシランと反応した場合に、明瞭に或る程度の親水性安定度の向上が起こる。顕著な安定度向上のためには、二酸化珪素粒子表面上のシラノール基の少なくとも約5%が有機珪素化合物と反応するべきである。高温条件下における著しく高い親水性安定度のためには、シラノール基の少なくとも約50%が有機珪素化合物と反応するべきである。シラノール基の少なくとも約70%が有機珪素化合物と反応した場合に最速結果が得られる。前記の多くは二酸化珪

素粒子表面積 100Å^2 当たり約1個のシラノール基の平均表面シラノール基密度を基準とする。前記の火焔加水分解法によつて生成された新鮮な二酸化珪素粒子は表面 100Å^2 当たり約1個のシラノール基を有する。前記の各技法によつて生成される超親水性二酸化珪素粒子の表面上の表面シラノール基密度を真空中熱処理によつて調節し得る。熱処理によつて化学吸着水が除かれ、また使用温度次第では水酸基の一部も除かれる。すなわち、真空中熱処理における平衡状態においては、表面単位面積当たりのシラノール基の数は 150°C においては表面 100Å^2 当たり約5個のシラノール基であり、 100°C においては表面 100Å^2 当たり約1個のシラノール基である。



20

普通二酸化珪素粒子とシラノール基を有機珪素化合物と反応させてある二酸化珪素粒子との特性の著しい差は反応粒子と未反応粒子をビーカーの水に入れて実証し得る。前記火焔加水分解法によつて生成された未反応超親水性二酸化珪素粒子をビーカーの水に入れると、粒子は直ちに水で覆られてビーカーの底に沈む。しかし、事実上同一の二酸化珪素粒子の他の試料をジメチルジクロルシランで処理して二酸化珪素粒子表面上のシラノール基の約75%をシランと化学的に反応させるようにすると、処理後二酸化珪素粒子はビーカーの水の表面にいつまでも浮く。下から見ると浮遊後処理コロイド・シリカ粒子は尤の事実上の全反射の故に浮遊水球と同じに見える。ビーカーの水の試験で記載されたような二酸化珪素粒子の異常な親水性を更に検証するために、水の微細な霧滴を処理後二酸化珪素粒子と混合し、ビーカー中に捕集する。水滴は処理後二酸化珪素粒子によつて纏まれ他の水滴と再合体してより大きい水滴を形成するのを助けられる。約10%の処理

後コロイド・シリカ粒子と約90%の水滴との混合物においては、その混合物は粉末様の外観を呈する。この混合物中に浸透された物体は水によつて濡らされない。処理後および未処理超親水性二酸化珪素粒子の差を更に検証するために、種々の相対湿度における水分吸収率($\text{mg}/100\text{mg}$)を比較する。40%の相対湿度においては、無処理二酸化珪素粒子は4.0 $\text{mg}/100\text{mg}$ の水を吸収し、処理後二酸化珪素粒子は0.4 $\text{mg}/100\text{mg}$ の水を吸収する。60%の相対湿度においては、無処理二酸化珪素粒子は10 $\text{mg}/100\text{mg}$ の水を吸収し、処理後粒子は0.9 $\text{mg}/100\text{mg}$ の水を吸収する。80%の相対湿度においては、無処理二酸化珪素粒子は30 $\text{mg}/100\text{mg}$ の水を吸収し、処理後粒子は1.5 $\text{mg}/100\text{mg}$ の水を吸収する。従つて、80%の相対湿度においては、無処理コロイド・シリカは処理後コロイド・シリカよりも約20倍も多く水を吸収する。

有機珪素化合物中の珪素原子に直接に結合された置換炭化水素または置換炭化水素有機基を

21

用い得る。種々の環境条件下において現像剤安定度を向上するためにはその有機基が親水性であるのが望ましい。その有機基は飽和または不飽和炭化水素基またはそれらの誘導基を包含し得る。飽和有機基はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ブタジメチル、クロルメチル、クロルエチル、クロルプロピル基類を包含する。代表的な不飽和有機基はビニル、クロルビニル、アリル、アリルフエニル、メタクリルオキシプロピルを包含する。有機塩素化合物中の塩素原子に結合される有機基の大きさは多くの因子、例えば塩素原子に結合される有機基の数、起こり得る立体障害の見込、反応させるべきシラノール基の数など、に左右される。主要決定基準は二酸化塩素原子上のシラノール基の少なくとも約5%を有機塩素化合物と反応させることである。通ずる各可加水分解性基を有機塩素化合物中の塩素原子に結合し得る。代表的な可加水分解性基はクロル、フロム、エトキシ、メトキシ、プロポキシ、プロピルオキシ、アセトキシ、アミノ基類を包含する。塩素原子に直接に結合さ

23

多くのシラノール基をシランと反応させ、それによつて本発明による被処理二酸化塩素原子の高度感敏性を抑制するからである。この高度の反応効率は立体障害の影響の抑制によるように思われる。

通ずる各顔料または染料着色感電性トナー剤を本発明による添加剤で処理し得る。代表的なトナー剤はポリステレン樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、メタクリラート樹脂、ポリエチレンテラフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、2, 2'-ビス-(4-オキシソプロポキシフェニル)-プロパンとフマル酸との樹脂質縮合生成物、とそれらの共重合体類、ポリブレンド類と混合物類を包含する。少なくとも約45℃(110°F)に始まる融点または軟点範囲を有するビニル樹脂類が本発明のトナーとして用いられるのに特に適する。これらのビニル樹脂類はホモポリマーまたは2種またはそれ以上のビニル単量体類の共重合体である。よい。ビニル重合体類を生成するのに用い得る代表的な単量体単位はスチレン、ビニルナフタリン、

24

れた有機基と塩素原子に結合された可加水分解性基とを有する代表的な有機塩素化合物の実例はジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフエニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、フロムメチルジメチルクロルシラン、α-クロルエチルトリクロルシラン、p-クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、クロルメチルトリクロルシラン、p-クロルフェニルトリクロルシラン、3-クロルプロピルトリクロルシラン、3-クロルプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリリス(4-メトキシエトキシ)シラン、1-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルジクロルシラン、ジメチルビニルクロルシランを包含する。メチル化クロルシラン、特にジメチルジクロルシラン、が望ましく、それは二酸化塩素原子上の単位面積についてより

25

モノオレフィン類例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、インブチレンなど、ビニルエステル類例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニルなど、α-メチレン-脂肪族モノカルボン酸類のエステル類例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ローブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ローオクタチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなど；ビニルエーテル類例えばビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテルなど；ビニルケトン類例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトンなど；およびそれらの混合物類を包含する。一般に、トナーとして用いられる通ずるビニル樹脂類は約3,000~約500,000の重量平均分子量を有する。

比較的高%のスチレン樹脂を含有するトナー樹脂類は、所定量の添加剤を用いて高度の像鮮明度が達成されるので望ましい。それのみならず、ト

26

ナー中の樹脂全重量の少なくとも約25重量%のステレン樹脂がトナー中に存在する場合はより濃い像が得られる。そのステレン樹脂はステレンまたはステレン同族体のホモポリマーまたはステレンと二重結合によつて炭素原子に結合された単一メチレン基を含有する他の単量体との共重合体であつてよい。従つて、付加重合によつてステレンと共重合させ得る代表的単量体類はビニルナフタリン；モノオレフィン類例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなど；ビニルエステル類例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニルなど；ローメチレン-脂肪族モノカルボン酸類のエステル類例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ローブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ローオクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなど；ビニルエーテル類例えばビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテルなど；ビニ

ルケトン類例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン類など；およびそれらの混合物類を包含する。そのステレン樹脂類を2種またはそれ以上のこれらの不飽和単量体類とステレン単量体との混合物の重合によつて生成してもよい。

所望ならばステレン型樹脂類を包含するビニル樹脂類を1種またはそれ以上の他の樹脂類とブレンドしてもよい。ビニル樹脂を他の樹脂とブレンドする場合には、添加樹脂が他のビニル樹脂であるのが望ましく、それは得られるブレンドが特に良好な摩滅電氣的安定性と物理的劣化に対する均等な耐性を特徴とするからである。ステレン型樹脂または他のビニル樹脂とブレンドするのに用いられるビニル樹脂類を前記のビニル単量体類のよゝな通する各ビニル単量体の付加重合によつて生成し得る。他の熱可塑性樹脂類を本発明によるビニル樹脂類とブレンドしてもよい。代表的な非ビニル型熱可塑性樹脂類はロジン変性-フェノールホルムアルデヒド樹脂類、無変性-エポキシ樹脂

類、ポリウレタン樹脂類、セルロース樹脂類、ポリエステル樹脂類、ポリカルボナート樹脂類およびそれらの混合物類を包含する。前記のとおり、トナーの構成成分樹脂が他の不飽和単量体と共重合させたステレンを含有するかまたはポリステレンと他の樹脂類とのブレンドである場合には、トナー中に存在する樹脂の総重量を基準として少なくとも約25重量%の構成成分ステレンがトナー中に存在するのが望ましく、それは所定量の添加剤を用いてより濃い像が得られより高度の像鮮明度が達成されるからである。

本発明による添加剤と樹脂中に含有される構成成分の特定の記載は存在する大多数の構成成分を表示しているけれども、提示された構成成分以外の単量単位または反応物の存在を許さないのではないことは理解されるべきである。例えば、或る種の樹脂原料類例えばポリステレン類は樹脂量の同族体類または未反応または部分反応単量体類を含有している。同様に、樹脂量の不純分を含有する添加剤粒子は上文に記載されている。少量ならばその

量の不純分が本発明による材料中に存在していてもよい。

適する各原料または染料をトナー粒子用着色剤として使用し得る。トナー着色剤は周知されており、例えばカーボンブラック、レゾホルム・レッド (Resoform Red) BN、ベンジデン・イエロー (Benzidene Yellow)、ニグロシン染料、アニリン・ブルー、カルコ・オイル・ブルー (Calco Oil Blue)、クロム・イエロー、ウルトラマリナー・ブルー、デュボン・オイル・レッド (du Pont Oil Red)、キノリン・イエロー (Quinoline Yellow)、メチレン・ブルー・クロライド、フタロシアニン・ブルー、マラカイト・グリーン・オキサレート (Malachite Green Oxalate)、ランプ・ブラック、ローズ・ベンガル (Rose Bengal) およびそれらの混合物を包含する。トナーが記録素子上に明現し得る像を形成するようにトナーを順着に着色するのに充分な量で原料または染料がトナー中に存在するべきである。従つて、例えばタイプ打ち管の慣用ゼログラフイー

コピーが通される場合は、トナーが黒色顔料例えばカーボンブラックまたは黒色染料例えばナシヨナル・アニリン・プロダクツ社 (National Aniline Products Inc.) から入手し得るアマブラスト・ブラック・ダイ (Amplast Black Dye) を含有するのがよい。着色トナー総重量を基準として約1〜約20重量%の量で顔料を使用するのが望ましい。使用トナー着色剤が染料である場合は、遙かに少量の着色剤を使用し得る。

成分樹脂、着色剤と添加剤の混合物は、成分樹脂がホモポリマー、共重合体またはブレンドのどれであっても、少なくとも約 $\times 3 \text{C}$ (110°F) の粘着温度を持つべきである。トナーが約 $\times 3 \text{C}$ (110°F) 以下の粘着温度を特徴とする場合には、トナー粒子は貯蔵および機械操作の間に固塊となり、その上再使用し得る受光体の表面上にフィルムを形成しがちであり、それらは像質に悪影響を及ぼす。

本発明によるトナー組成物を周知のどのトナー混合および摩砕技法によつてつくつてもよい。例

Fig. 11

製が通される場合は、トナー粒子が静電像の極性と同一極性を持つ電荷を得るようによりキャリアを選ぶ。従つて、キャリア粒子用材料は、混合即ち相互接触させた場合に地像剤の一種成分よりも摩擦電気系列中において他の構成成分が優の方ならばその第一構成成分が正に帯電されるようにまた他の構成成分が摩擦電気系列中において第一構成成分よりも劣の方ならば負に帯電されるように、キャリア粒子用材料は誘電体トナーに対するその摩擦電気特性に従つて選ばれる。それらの摩擦電気効果に応ずる適切な材料選択によつて混合された場合のそれらの電荷の極性は誘電体トナー粒子がキャリア粒子の表面に接合して被覆し、更にキャリア粒子よりもトナーに対してより大きい吸引力を持つ静電像帯電面のどの部分にも接合するようになる。代表的キャリアは銅、フリントシロクト、塩化アルミニウムカリウム、ロッシェル塩、ニッケル、硝酸アルミニウム、塩素酸カリウム、粒状ジルコン、粒状硫酸、メタクリル酸メチル、ガラス、二酸化亜鉛などを混合する。キャ

例えば、構成成分をブレンド、混合、摩砕によつて十分に混合しその後その得られる混合物を微粉砕し得る。他の周知のトナー粒子生成技法は着色剤、樹脂と溶剤からなるボールミル処理されたトナー組成物を噴霧乾燥することにある。本発明によるトナー混合物をカスケードまたは磁気ブラシ現像法で使用する場合は、トナーは約 30μ 以下の重量平均粒径を持つべきである。カスケード現像法において最速結果を得るためには、約 $\times 20 \mu$ のトナー平均粒径が望ましい。

カスケード現像法に適する有被覆および無被覆キャリアー類は当業界において周知されている。トナー粒子がキャリアー粒子に付着してそれを包囲するようにトナー粒子にキャリアー粒子を密着させた場合に、キャリアー粒子がトナー粒子の極性とは反対の極性を得るならば、キャリアー粒子は適するどの固体材料からできていてもよい。静電像のポジ複製が望まれる場合は、トナー粒子が静電像の極性とは反対の極性を持つ電荷を得るようによりキャリアー粒子を選ぶ。或は静電像の反転複



Fig. 12

リヤーを有被覆、無被覆のどちらであっても使用し得る。多くの前記のキャリアー類および他の代表的キャリアー類は米国特許第2,638,416号明細書においてウォーカンプら (L. E. Walkup) によつて、また米国特許第2,618,552号明細書においてワイズ (E. N. Wise) によつて記載されている。約 500 〜約 $20,000 \mu$ の仕上り被覆粒子径が望ましく、それはその場合キャリアー粒子はカスケード現像工程の間の静電像への接合を避けるのに十分な荷電と極性とを持つからである。キャリアー粒子がゼログラフイー用ドラムに接合するのは、像転写とドラム清掃処置の間に表面に深いかき傷を生じるので望ましくない。その上、大きいキャリアー・ビードがゼログラフイー成像表面に接合するとプリント抹消が起る。磁気ブラシ現像には約 250μ 以下の平均粒径を持つキャリアー粒子が好成績である。一般的にいえば、カスケードおよび磁気ブラシ現像剤中に約1重量部のトナーを約10〜約1000重量部のキャリアーと共に使用すると好い結果が得られる。



Fig. 13

本発明によるトナー組成物は慣用光電導性膜面を包含する導するどの静電潜像帯有膜面上の静電潜像の現像にも使用し得られる。周知の光電導性材料はガラス類セレン、非光電導性マトリックス中に埋込まれた有機または無機光電導体類、光電導性マトリックス中に埋込まれた有機または無機光電導体類などを包含する。光電導性材料類が開示されている代表的特許明細書はウルリッヒ (Ulrich) への米国特許第 2, 803, 542 号、ビックスビー (Bixby) への米国特許第 2, 970, 906 号、ミドルトン (Middleton) への米国特許第 3, 121, 006 号、ミドルトンへの米国特許第 3, 121, 007 号、コルソン (Corrain) への米国特許第 3, 131, 092 号の各明細書を包含する。

完全にはよく判っていないけれども、多くの因子が自動機における現像剤性能を安定させる。本発明の添加剤粒子の能力に影響するように思われる。長時間にわたつて一貫した高像質のコピーとして認められる像の安定化は管理の必要を軽減し、

現像剤寿命を延長し、精密複写機自動機の製作を可能にし、機械環境調節を不必要にする。現像剤性能の安定度を向上する添加剤能力に關与する因子は莫大な外側表面積、極度に小さい粒度、相対的化学不活性、低い吸水性、高い電気抵抗、高い化学的強度、コロイド・シリカ表面への有機結晶化合物化学的結合力を包含し得る。本発明による添加剤粒子の外側表面積は莫大であつて約 50 ~ 約 400 m^2/g 以上に及ぶ外側表面積 (BET) である。達成された結果から見ると、添加剤粒によつて供与される莫大な外側表面積によつて汚染分がキャリアー・トナーと受光体の表面に沈着しその電気的特性を歪曲させるのが防止されるという仮説が立てられる。添加剤粒子の極度に小さい粒度がトナー粒子の周縁の添加剤粒子の遮断層の形成を可能にすると信じられる。この所信を支持する証拠として、約 3.5 μ の平均粒度を持ちトナー粒子重量を基準として 1 重量部の、約 1.5 μ の平均粒度を有する被処理添加剤粒子を含有するトナー粒子の一試料において、各トナー粒子

が約 1×10^6 の被処理二酸化珪素粒子によつて囲まれているのが観察される。異常に高い湿度条件下においてさえ被処理サブミクロン二酸化珪素粒子の高い電気抵抗が歪曲する環境条件下における現像剤電気的特性の動揺を抑制するように思われる。高い化学的強度ならびに化学的に結合された有機結晶化合物とが被処理添加剤からトナー、キャリアー、受光体の表面への汚染分沈着を抑制するのを助ける。有機結晶化合物と超微細的二酸化珪素粒子との間の化学的結合力は大概の腐蝕剤類がコロイド・シリカ表面から有機結晶化合物を除去し得ないほど強い。

意外にも、自動静電像成膜機において長時間にわたつて性能劣化を示した無処理現像剤を本発明による現像剤添加剤が回復させる。すなわち、像が高度のバックグラウンド・トナー・デポジション、低い解像力、つぶし領域における不良像盛り、縦縞コピーにおける不良像盛りと不良像鮮明度を持つまで劣化した現像剤はもろ腐蝕する以外にはない。劣化現像剤に少量の添加剤を加え次にそ

の堅固現像剤混合物を用いて約 10 ~ 約 30 枚の追加コピーをつくるだけで、現像剤の成膜性能が新鮮な状態で機械に投入された時の最初の性能と同じ水準まで回復される。本発明による添加剤の回復力の理由は完全には判っていない。恐らく添加剤粒子がトナー、キャリアーと受光体に付着している汚染分の一部を除去すると思われる。或は添加剤粒子がトナーとキャリアー粒子を相互に電氣的絶縁することによつてまたはトナー・キャリアー粒子の摩擦電気的特性を変化させることによつて現像剤の劣化電気的特性を変えらることもあり得る。向上が過この機作は明白には確立されていないけれども、改善された結果は完全に明白である。現像剤回復に用い得る添加剤相対量は前記の新鮮現像剤の場合に用い得る相対量と事実上同じである。

下記の実施例が本発明による現像方式構成要素の生成と現像工程におけるそれらの使用の規範的方法を更に明示し、記載し、比較する。部とは別段の指定のない限り重量を基準とする。対照例

以外の諸実施例は本発明の種々の適ましい態様を例示することをも目的とする。

第1例

自動複写機のガラス版セレン・ドラムを約500Vの正電圧にコロナ帯電させ明暗像に露光して静電潜像を形成する。セレン・ドラムをカスケード現像区内で次に回転させる。ポリステレン溶液の噴霧乾燥によつて生成されたポリステレン樹脂を含有するトナー/部と米国特許第3,467,634号明細書第1例に於いて開示された方法によつて生成された砂芯ヤリヤー・ビード約100部とから成る対照現像剤を現像区において用いる。そのトナー粒子は約1.2μmの平均粒径を持ち、ヤリヤー・ビードは約600μmの平均粒径を持つ。現像区内で静電潜像が現像された後に、得られたトナー像を転写区内で紙シートに転写する。転写区を通過した後にセレン・ドラム上に残った残留トナー粒子を真空ヘウジング内で回転ブラシによつて除去する。バックグラウンド濃度、解像度、つぶし領域における像盛り、線画における像

れば粒子は99.8%以上の SiO_2 、約0.9~約1.3%のC、約0.03~約0.05%の Ca 、約0.003%以下の重金属類、約0.003%以下の Fe_2O_3 、約0.01%以下の Al_2O_3 、約0.01%以下の TiO_2 、と約0.01%以下の Na_2O_2 を含有する。被処理二酸化珪素粒子の粒径は約10~約100nmであり、粒子表面積は約70~約150 m^2/g である。その被処理現像剤を用いて約10,000枚のコピーをつくる。作製された全コピーの像質は第1例の試験の終了後に作製されたコピーよりも絶対の点で優れている。

第2例

ゼロックス(Xerox)710自動複写機を改修してカスケード現像区の代りに磁気ブラシ現像区を設置する。自動複写機のガラス版セレン・ドラムを約500Vの正電圧にコロナ帯電させ、明暗像に露光して静電潜像を形成する。セレン・ドラムを次に磁気ブラシ現像区内で回転させる。約5%のステレン-メタクリル酸ブチル共重合体、約1%の1-アミノ-2-オキソアントラキノン

特開 昭46-5782 (11)

酸りと微細鮮明度は初期のコピーでは良好である。しかし、2000枚のコピーが作製された後は、バックグラウンド濃度は非常に高く、解像度は低下し、つぶし領域における像盛りは不良であり、線画における像盛りは不良であり、微細鮮明度は不良である。

第3例

トナー重量を基準として約0.5重量%の被処理サブイタロン二酸化珪素粒子を配合された事実上同じ新鮮な現像剤を用いて第1例記載の試験を反復する。その被処理二酸化珪素粒子は上文詳記のとおり約1/1000の炭水素比中における気相珪素二酸化珪素の火焔加水分解とその次の加熱脱動機反応器中におけるジメチルジクロルシランとの反応によつて生成される。新たに生成された二酸化珪素粒子の表面上に存在するシラン-オール基の約7.5%が脱動機反応器中においてシランと反応する。新たに生成された二酸化珪素粒子はシランとの反応の前には表面100Å²当たり約3個のシラン-オール基を持つ。被処理二酸化珪素粒子の分析によ

着色剤、約7%のポリビニルブチラールを含有し、慣用ブレンディングと微粉砕技法によつて生成されたトナー/部と米国特許第3,467,634号明細書第1例開示の方法によつて生成された砂芯ヤリヤー・ビード約50部とから成る対照現像剤を現像区で用いる。トナー粒子は約1.2μmの平均粒径を持ち、ヤリヤー・ビードは約100μmの平均粒径を持つ。現像区内で静電潜像が現像された後に、得られたトナー像を転写区において静電的に紙シートに転写する。転写区を通過した後にセレン・ドラム上に残った残留トナー粒子を回転円筒形ブラシと真空吸引によつて除く。その試験は約24°C(75°F)の温度と約3.2%の相対湿度において行なわれる。バックグラウンド濃度、解像度、つぶし領域における像盛り、線画における像盛りと微細鮮明度は初期のコピーでは良好である。しかし、900枚のコピーをつくつた後には、バックグラウンド濃度は1倍以上になり、解像度は低下し、つぶし領域における像盛りは不良であり、線画における像盛りは不良であり、微

辺鮮明度は不良である。

第4例

トナー重量を基準として約1%の親水性被処理二酸化珪素粒子を配合した新鮮な事実上同じ現像剤を用いて第3例記載の試験を反復する。その被処理二酸化珪素粒子は約20 μ の平均程度を持つ。二酸化珪素粒子表面100Å²当り平均少なくとも2個の珪素原子が2個のメチル基が結合されて珪素原子に酸素原子を介して化学的に結合されている。その被処理現像剤を用いて約10,000枚のコピーをつくる。作成された全コピーの像質は第3例記載の試験の終り頃につくられたコピーに比して総ての点で優れている。



第5例

約7.5%のステレン-メタクリル酸ブテル共重合体、約5%のグレーズル・ファスト・イエロー (Grasol Fast Yellow) 30L着色剤を含有し慣用ブレンディングと微粉砕法によつて生成されたトナー1部と薄いエチルセルロース・コーティングで被覆された紙ビード約100重量部とから成る現像剤を現像区で用いて第3例記載の操作を反復する。その試験を約3.4 \times 10⁴(7.5A)の濃度と約3.4%の相対湿度において行なう。バックグラウンド濃度、解像度、つぶし領域における像盛り、縁面における像盛り、と縁辺鮮明度は初期のコピーでは良好であるが2,000枚のコピー以後は極めて不良である。

第6例

トナー重量を基準として約1.5%の親水性二酸化珪素粒子を配合した新鮮な事実上同じ現像剤を用いて第3例記載の操作を反復する。この親水性二酸化珪素粒子は第4例記載の被処理二酸化珪素粒子と事実上同じである。その被処理現像剤を用

いて約15,000枚のコピーを作製する。作製された全コピーの像質は第3例記載の試験の終り頃につくられたコピーに比して総ての点で優れている。

第7例

別の対照現像剤を用いて第3例記載の操作を反復する。この新対照現像剤は約7.5%のステレン-メタクリル酸ブテル共重合体と約5%の精製レゾホルム・レッド (Resoform Red) BN着色剤を含有し慣用ブレンディングと微粉砕法によつて生成されたトナー1部と米国特許第3,447,634号明細書第1例開示の方法によつて生成された中心キヤリヤー・ビード約100部とから成る。トナー粒子は約1.5 μ の平均粒度を持ち、キヤリヤー・ビードは約100 μ の平均粒度を持つ。その試験を約3.4 \times 10⁴(7.5A)の平均濃度と約3.0%の相対湿度において行なう。バックグラウンド濃度、解像度、つぶし領域における像盛り、縁面における像盛り、と縁辺鮮明度は初期のコピーでは良好である。しかし、4,000枚のコピー作製

の後は、解像度は低下し、つぶし領域における像盛りは不良であり、縁面における像盛りは不良であり、縁辺鮮明度は不良である。

第8例

第7例記載の試験を暫時停止し、トナー重量を基準として約5.5%の被処理二酸化珪素粒子を現像剤中に配合する。その被処理二酸化珪素粒子は約10~約30nmの平均粒度を持つ。その二酸化珪素粒子表面100Å²当り平均少なくとも3個の珪素原子は2個の親水性有機基が結合されている珪素原子(オルガン-オ-シル (Organosil) 8-5、カボット社 (Cabot Corporation))に酸素原子を介して化学的に結合されている。現像剤にその被処理二酸化珪素粒子が添加された後に、250枚の追加のコピーをつくる。作製された最後の255枚のコピーは第6例記載の試験の終り頃につくられたコピーに比して総ての点において優れている。

第9例

ウェブ捲持方式を用いる自動複写機において対

「照像像を試験する。自動複写機の受光体を約700Vの正電圧にコロナ帯電させ、明暗像に露光して静電像を形成する。受光体を次にカスケード現像区内で回転させる。その対照現像剤は約7部のステレン-メタクリル酸ブチル共重合体、約2部のナトラ安息香酸ベンタエリトリール、約1部のカーボンブラック着色剤よりなり慣用ブレンディングと微粉砕法によつて生成されたトナー1部と薄いエチレンセルローズ・コーティングで被覆されたフリントシヨット約1.5部とから成る。トナー粒子は約1.5μmの平均粒度を持ち、キャリアー・ビードは約700μmの平均粒度を持つ。現像区において静電像を現像した後、得られるトナー像を転写区内で紙シートに静電的に転写する。転写区を通過した後、受光体表面に残った残留トナー粒子を受光体表面にこすりつけられる微細質ウエツプによつて除去する。像濃度は初期のコピーでは良好で濃度示度は約1.5である。しかし、約1500枚のコピーが作製された後は像濃度は約0.5に劣化する。

ブラックとから成り慣用ブレンディングと微粉砕法によつて生成されたトナー1部、無処理二酸化結素添加剤約1重量部(トナー重量基準)、米国特許第3,467,634号明細書第1例記載の方法によつて生成されたフリントシヨット・キャリアー・ビード約100部から成る対照現像剤を現像区において用いる。そのトナー粒子は約1.0μmの平均粒度を持ち、キャリアー・ビードは約700μmの平均粒度を持つ。添加剤、エアロシル100、の分析によると、その粒子は99.8%以上のSiO₂、0.025%以下のB₂O₃、約0.05%以下のAl₂O₃、約0.05%以下のTiO₂、約0.005%以下のFe₂O₃を含有する。無処理二酸化結素粒子の粒度は約1.5μmであり、粒子の表面積は約175~約255m²/gである。現像区において静電像を現像した後、得られるトナー像を転写区において静電的に紙シートに転写する。転写区を通過した後、セレン・ドラム上に残った残留トナー粒子を回転円筒形ブラシと真空吸引によつて除去する。試験を約24℃(75

第10例

トナー重量を基準として約0.5重量部の被処理二酸化結素添加剤を配合した新鮮な事実上同じ現像剤を用いて第9例記載の操作を踏襲する。その添加剤、エアロシル(Aerosil) R-972、は第2例記載の被処理添加剤と事実上同じである。この被処理現像剤を用いて作製された初期の像は非常に良好であり濃度は約1.5である。5,000枚目までの以後のコピーは依然良好である。5,000枚の全コピーは少なくとも約1.2の濃度を示す。

第11例

カスケード現像区を有するゼロックス(Xerox) 720自動複写機を用いる。その自動複写機のガラス型セレン・ドラムを約500Vの正電圧にコロナ帯電させ、明暗像に露光して静電像を形成する。セレン・ドラムを次にカスケード現像区内で回転させる。約90%の1,2-ビス-(4-オキシイソプロポキシフェニル)-プロパン-フェニル酸樹脂重合生成物と約10%のカーボン

ブラックの平均濃度と約50%の相対濃度とにおいて行なり。初期のコピーではバックグラウンド濃度、解像度、線面における像感、縁辺鮮明度は良好である。しかし、約900枚のコピーを作製した後は、バックグラウンド濃度は2倍以上になり、解像度は低下し、線面における像感、縁辺鮮明度は不良である。受光体をこの時点において点検する。はつきりしない湿った粘土模フィルムが認められ、それを通常の清掃技法によつては除去できない。

第12例

トナー重量を基準として約1重量部の被処理二酸化結素添加剤を配合した新鮮な事実上同じ現像剤を用いて第10例記載の操作を踏襲する。被処理添加剤、エアロシルR-972、は前記第10例中に記載されている。約2,500枚のコピーを作製した後も受光体表面上にフィルムは認められない。

本発明による被処理二酸化結素粒子を個々の粒子として記載したけれども、多くの粒子が無機し

てより大きい粒子または連鎖を形成することは明らかである。小粒子のこれらの集塊および連鎖は本発明の範囲内に属すると見なされる。

ここに用いられた「現像剤」の表現は検電体トナー粒子またはトナー剤とキャリア剤との混合物を包含する意である。

前記実施例においては、特定材料と条件とを開示したけれども、これらは単に本発明の例示を目的としている。上文で記載されたような種々の他のトナー構成成分、添加剤、増色剤、キャリアおよび現像技法を実施例中のそれらの代りに用いて同様の結果を挙げ得る。他の材料をトナーまたはキャリアに添加して増感し、協力作用させまたは他の方式でその体系の成膜特性または他の望ましい特性を向上することもできる。

本明細書を一読すれば当業界の技術者には本発明の他の変形が思い呼ばれるであろう。これらは本発明の範囲内に包含されるべきであると考えらる。

発明者

住所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ウェブスター
ノース アベニュー 165

氏名 マリアンヌ カストフ

住所 全国 全州 プランク ロード 639

氏名 デモステネス ケイ ヤリアジス

住所 全国 ペンシルバニア州 タイロン キャメロン
アベニュー 1001

氏名 ジョン ジェー クラメル ジュニア

住所 全国 ニューヨーク州 ウェブスター コーグウッド
ブルバード 503

氏名 ジョン ビー ケリオ

特開 昭46-5782

(14)

5. 特許書類の目録

- (1) 明 細 書
- (2) 図 面
- (3) 要 約 及 要 旨
- (4) 優先権主張書及訳文
- (5) 特許出願書

1通
2通
各1通
各1通
1通

6. 前記以外の発明者、特許出願人および代理人

(1) 発 明 者

住 所

(別紙記載の通り)

氏 名

(2) 特許出願人

住 所 (居所)

氏 名 (名称)

(な し)

代表者

国 籍

(3) 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

氏 名 (2977) 弁護士 伊 藤 堅 太

同 (6000) 弁護士 熊 倉

同 (6254) 弁護士 山 本

(優先権証明書 訳文)

願 書 番 号 (1960年以降通し番号) 39856

審 査 官 補

類 別

分 類

出 願 発 行 日 1970年5月20日

願 書 番 号 39856

出 願 人 ニューヨーク州 ウェブスター
アベニュー 165
マリアンヌ カストフ
デモステネス ケイ ヤリアジス

譲 受 人 マンハッタン タイロン
ジョン ケイ ヤリアジス
ニューヨーク州 ウェブスター
ブルバード 503

発 明 の 名 称 像 形 成 方 式

図 面 0 葉

超過請求範囲

出 願 手 数 料 1.3 弗

処 理 番 号

代理人事件番号

(4511200)

昭 51 7.27 発行

特許法第17条の2による補正の掲載

昭和 46 年特許願第 12/44 号(特開昭
46-5782 号 昭和 46 年 12 月 3 日
発行公開特許公報 46-116 号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

庁内整理番号

日本分類

6543 46
6670 46

103 K112
116 D6
15 J0

手 続 補 正 書

51 3.11
月 日

特 許 庁 長 官 片 山 石 郎 殿
特 許 庁 殿

1. 事件の表示 昭和 46 年 特 許 願 第 12/44 号

2. 名 称 像 形 成 方 式

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

(名 称) ゼ ロ ッ ク ス コ ー ポ レ ー シ ョ ン

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号(211) 8741

氏 名 (6254) 井 理 士 山 本 茂

5. 補正命令の日付 自 発

6. ~~特許請求の範囲~~ (本補正により特許請求の範囲
に記載された発明の数は合計
「 1 」となりました。)

7. 補 正 の 対 象 明細書の特許請求の範囲の欄
発明の詳細な説明の欄

8. 補 正 の 内 容

1. 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり訂正
する。

2. 同書第 5 / 頁第 19 行の次に次文を加入する。
「次に本発明の実施の形態および関連事項を記
す。

(1) 約 30 μ 以下の平均粒径を有する微粉末ト
ナー剤と該トナー剤重量を基準として少量の
サブミクロン添加剤粒子とからなり、このサ
ブミクロン添加剤粒子は珪素-炭素結合によ
つて直接に珪素に結合されている1~3個の
有機基を有する珪素原子に珪素-酸素-珪素
結合を介して化学的に結合されている表面珪
素原子を有する二酸化珪素粒子から成ること
を特徴とする静電像現像剤。

(2) トナー剤重量を基準として約 0.01 ~ 約
1.5 重量部の添加剤粒子を該現像剤が含有す
ることを特徴とする、第1項記載の静電像現
像剤。

(3) トナー剤重量を基準として約 0.05 ~ 約
1.5 重量部の添加剤粒子を該現像剤が含有す

ることを特徴とする、第1項記載の静電像現
像剤。

(4) トナー剤重量を基準として約 0.25 ~ 約 1
重量部の添加剤粒子を該現像剤が含有するこ
とを特徴とする、第1項記載の静電像現像剤。

(5) 添加剤が約 1 ~ 約 100 $m\mu$ の平均粒径を
有することを特徴とする、第1項記載の静電
像現像剤。

(6) 添加剤が約 2 ~ 約 50 $m\mu$ の平均粒径を有
することを特徴とする、第1項記載の静電像
現像剤。

(7) 二酸化珪素の表面 / A^2 当たり少くともほゞ
0.15 原子の珪素が珪素-炭素-珪素結合に
よつて珪素原子に化学的に結合されており、
その珪素原子には珪素-炭素結合によつて直
接結合した1~3個の有機基を有する第1項
記載の静電像現像剤。

(8) 二酸化珪素の表面 / A^2 当たり少くともほゞ
1.5 原子の珪素が、珪素-炭素-珪素結合に
よつて化学的に珪素原子に結合しており、こ

昭 51 7.27 発行

の珪素原子には珪素-炭素結合によつて直接結合した1〜3個の有機基を有する第1項記載の静電像現像剤。

(9) 珪素-炭素結合によつて直接に結合されている1〜3個の有機基を有する珪素原子に二酸化珪素表面/A² 当たり少なくとも約2.1原子の珪素原子が珪素-酸素-珪素原子結合を介して化学的に結合されていることを特徴とする、第1項記載の静電像現像剤。

(10) 有機基が炭化水素基、置換炭化水素基およびそれらの混合基から成る群から選ばれることを特徴とする、第1項記載の静電像現像剤。

(11) 約30μ以下の平均粒度を有する微粉末トナー剤約1重量部、該微粉末トナー剤よりも遙かに大きいキャリアー粒子約10〜1000重量部と該トナー剤重量を基準として少量の珪素-炭素結合によつて直接に結合されている1〜3個の有機基を有する珪素原子に珪素-酸素-珪素結合を介して化学的に結合されている表面珪素原子を有する二酸化珪素粒子

から成るサブミクロン添加剤粒子とを包含する粒子よりなることを特徴とする静電像現像剤。

(12) 像形成用板面上に静電潜像を形成すること、該像形成用板面を次の粒子から成る静電像現像用混合物と接触させて該成像板面上にトナー像を形成し、かくして該微粉末トナー剤の少くとも一部を像形成用表面に静電潜像の通りに吸着せしめる像形成法において、該現像用混合物は約30μ以下の平均粒度を有する微粉末トナー剤と該トナー剤重量を基準として少量の、珪素-炭素結合によつて直接に結合されている1〜3個の有機基を有する珪素原子に珪素-酸素-珪素結合を介して化学的に結合されている表面珪素原子を有する二酸化珪素粒子から成るサブミクロン添加剤粒子とを包含する粒子よりなることを特徴とする像形成方法。

(13) 像形成用板面上に静電潜像を形成すること、該像形成用板面を、約1重量部の30μ以下

の平均粒度を有する微粉末トナー剤、約10〜約1000重量部の、該微粉末トナー剤よりも遙かに大きいキャリアー剤、及び該トナー剤重量を基準として少量の、珪素-炭素結合によつて直接に結合されている1〜3個の疎水性有機基を有する珪素原子に珪素-酸素-珪素結合を介して化学的に結合されている表面珪素原子を有する二酸化珪素粒子から成るサブミクロン添加剤粒子とを包含する粒子よりなる静電像現像用混合物と接触させ、かくして該微粉末粒子の少くとも一部が該静電潜像のとおり該成像板面に吸引、保持させてトナー像を形成させることを特徴とする像形成方法。」

特許請求の範囲

(1) 約30μ以下の平均粒度を有する微粉末トナー剤と該トナー剤重量を基準として少量のサブミクロン添加剤粒子とからなり、このサブミクロン添加剤粒子は珪素-炭素結合によつて直接に珪素に結合されている1〜3個の有機基を有する珪素原子に珪素-酸素-珪素結合を介して化学的に結合されている表面珪素原子を有する二酸化珪素粒子から成ることを特徴とする静電像現像剤。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.